

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

Pour obtenir le Titre de Docteur de l'Université

PAR

H. MOREL KAHN

LICENCIÉ-ÈS SCIENCES

1^{re} THÈSE. — Contributions à l'étude des Carbures Alcalino-Terreux.

2^e THÈSE. — Propositions données par la Faculté.

SOUTENUES LE 1^{er} JUIN 1907 DEVANT LA COMMISSION D'EXAMEN

MM. BOUTY, Président.

DITTE
LEBEAU } Examineurs.

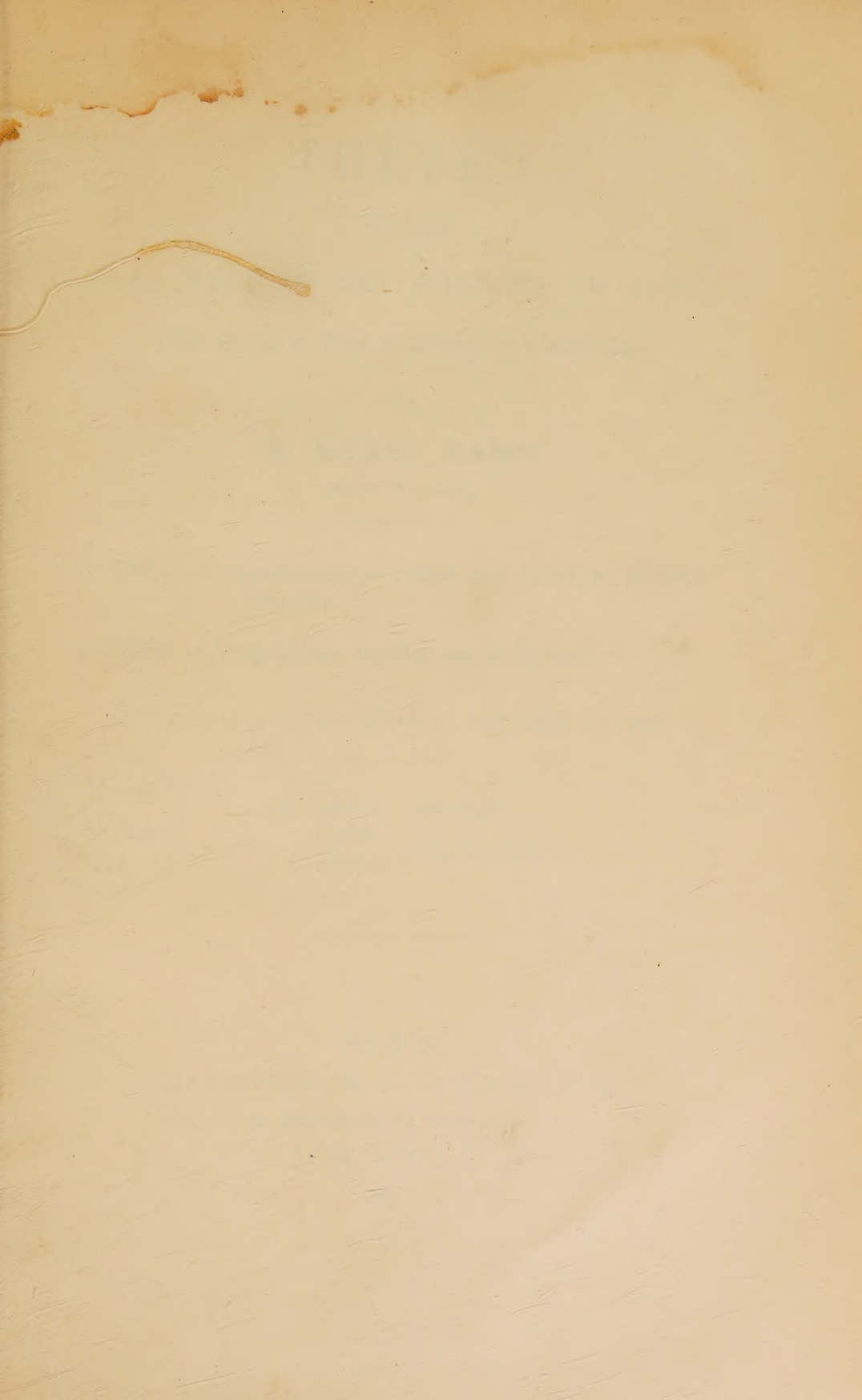
PARIS

IMPRIMERIE DE LA COUR D'APPEL

L. MARETHEUX, Directeur

1, RUE CASSETTE, 1

1907





THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

Pour obtenir le Titre de Docteur de l'Université

PAR

H. MOREL KAHN

LICENCIÉ ÈS SCIENCES

1^{re} THÈSE. — Contributions à l'étude des Carbures Alcalino-Terreux.

2^e THÈSE. — Propositions données par la Faculté.

SOUTENUES LE 1^{er} JUIN 1907 DEVANT LA COMMISSION D'EXAMEN



MM. BOUTY, Président.

DITTE }
LEBEAU } Examineurs.

PARIS

IMPRIMERIE DE LA COUR D'APPEL

L. MARETHEUX, Directeur

1, RUE CASSETTE, 1

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen PAUL APPELL Mécanique rationnelle.

Doyen honoraire . . . G. DARBOUX, *profess^r*. Géométrie supérieure.

Professeurs honoraires, { L. TROOST.
CH. WOLF.
J. RIBAN.

<i>Professeurs</i>	{	LIPPMANN	Physique.
		BOUTY	Physique.
		BOUSSINESQ	Physique math. et calcul des probabilités.
		PICARD	Analyse supérieure et algèbre supérieure.
		H. POINCARÉ	Astronomie mathém. et mécanique céleste.
		Y. DELAGE	Zoologie, anatomie, physiologie comparée.
		G. BONNIER	Botanique.
		DASTRE	Physiologie.
		DITTE	Chimie.
		GIARD	Zoologie, Evolution des êtres organisés.
		KOENIGS	Mécanique physique et expérimentale.
		VELAIN	Géographie physique.
		GOUSAT	Calcul différentiel et calcul intégral.
		CHATIN	Histologie.
		PELLAT	Physique.
		HALLER	Chimie organique.
		JOANNIS	Chimie (Enseignement P. C. N.)
		JANET	Physique — —
		WALLERANT	Minéralogie.
		ANDOYER	Astronomie physique.
		PAINLEVÉ	Mathématiques générales.
		HAUG	Géologie.
		TANNERY	Calcul différentiel et calcul intégral.
		RAFFY	Application de l'analyse à la géométrie.
		HOUSAY	Zoologie.
		N.	Chimie biologique.
N.	Zoologie, anatomie, physiologie comparée.		
N.	Physique.		
N.	Chimie.		

<i>Professeurs-adjoints</i>	{	PUISEUX	Mécanique et astronomie.
		LEDUC	Physique.
		HADAMARD	Calcul différentiel et calcul intégral.
		MATRUCHOT	Botanique.
		MICHEL	Minéralogie.
		DAGUILLON	Botanique.
		BOUVEAULT	Chimie organique.
		BOREL	Théorie des fonctions.
		G. PRUVOT	Anatomie comparée.
		CAULLERY	Évolution des êtres organisés.

Secrétaire A. GUILLET.

A MES PARENTS

Mai 1907.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

A LA MÉMOIRE
DE
HENRI MOISSAN
MEMBRE DE L'INSTITUT

PREMIÈRE THÈSE

CONTRIBUTIONS A L'ÉTUDE

DES

CARBURES ALCALINO-TERREUX

INTRODUCTION

Si on jette un regard sur le développement considérable que l'industrie électro-chimique a subi dans ces dernières années, on reconnaît que l'accroissement rapide de l'énergie électrique utilisée coïncide avec la découverte du carbure de calcium. Le carbure de calcium peut être cité comme exemple d'un des rares produits dont l'apparition dans le laboratoire a été immédiatement suivie d'une production industrielle intense justifiée par des applications d'une grande importance. La décomposition de ce carbure par l'eau, conduisant à ce mode de préparation si pratique de l'acétylène, a en effet permis de songer à employer ce gaz pour l'éclairage.

En raison du succès remporté par ce produit dès son avènement dans le domaine industriel, de nombreuses tentatives ont été faites dans le but d'utiliser les forces hydrauliques naturelles si abondantes dans certaines de nos régions.

Le carbure de calcium devait donc par suite faire l'objet d'un très grand nombre de recherches. Importants et nombreux sont les brevets qui ont été pris pour des procédés de préparations électriques en même temps que beaucoup de chercheurs proposaient les procédés les plus divers pour éviter l'emploi purement thermique de l'électricité. De même, on poursuivait l'étude complète du carbure de calcium et de ses applications. Cependant quelques points restaient encore obscurs, concernant sa stabilité à haute température et l'explication de la présence constante de carbone libre dans les divers produits industriels.

Notre regretté Maître Henri Moissan nous avait conseillé d'entreprendre cette étude et de l'étendre à celle des deux composés voisins également très intéressants, les carbures de strontium et de baryum. Qu'il nous soit permis d'adresser à sa mémoire l'hommage de notre profonde reconnaissance pour l'accueil bienveillant qu'il nous a toujours réservé dans son laboratoire et les encouragements qu'il n'a cessé de nous prodiguer.

Nous adresserons également ici nos très vifs remerciements à M. Lebeau, chargé de cours à la Faculté des Sciences, pour ses conseils éclairés et l'intérêt qu'il nous a constamment témoigné pendant le cours de ce travail.

Ce travail comprend les quatre parties suivantes :

- 1^{re} PARTIE : *Température de formation des carbures alcalino-terreux.*
 - 2^e PARTIE : *Analyses de carbure de calcium.*
 - 3^e PARTIE : *Solubilité du carbone dans les carbures alcalino-terreux et étude des graphites obtenus par solubilité.*
 - 4^e PARTIE : *Etude de la dissociation des carbures alcalino-terreux.*
-

PREMIÈRE PARTIE

TEMPÉRATURE DE FORMATION DES CARBURES ALCALINO-TERREUX

L'action du carbone sur les métaux alcalino-terreux est très vive; pour le calcium, en particulier, on obtient aisément le carbure en faisant agir le carbone amorphe sur le métal¹; on obtient de même le carbure de baryum par l'action au rouge du carbone sur l'amalgame de baryum, dans une atmosphère d'hydrogène². La formation de ces composés était donc facile; il n'en eût pas été de même cependant de la préparation industrielle par des procédés semblables.

Chaux. — Quand, dans ses recherches sur le four électrique, H. Moissan montra qu'il suffisait de réduire à une température suffisante les oxydes par le charbon³ pour obtenir les carbures correspondants, l'industrie du

1. MOISSAN : *C. R.*, 1898, 127, p. 917.

2. MAQUENNE : *Ann. Ch. Phys.*, 1893, 6, 29, p. 216.

3. MOISSAN : *C. R.*, 1892, 115, p. 1031.

carbure de calcium était créée. Les brevets furent pris en abondance pour l'emploi du courant électrique, puis, l'électricité agissant simplement comme source calorifique, les chimistes ont cherché les moyens d'en supprimer l'emploi. En effet, l'énergie considérable nécessaire à la production du carbure ne pouvait pas être produite en tous lieux à un prix suffisamment bas pour en permettre l'utilisation¹. Aussi a-t-on proposé un grand nombre de procédés pour remplacer l'électricité par l'air liquide, le chalumeau ou l'aluminothermie²; aucun de ces brevets n'a jamais été appliqué en grand. En effet, la difficulté de décomposer la chaux en ses éléments pour permettre la combinaison avec le carbone n'a pas pu encore être tournée.

Sans discuter les réactions intermédiaires qui ont été données par différents auteurs³, nous constaterons seulement que tous les procédés nouveaux sont généralement basés sur la croyance que la température de formation du carbure de calcium est inférieure à la température fournie par l'arc électrique. Un grand nombre de recherches ont été entreprises dans le but d'évaluer la température de formation approchée du carbure de calcium. Carlson⁴ admet que cette température est voisine de 1200° C.; Borchers⁵

1. Le rendement en carbure par kilowatt jour peut varier de 7 à 9 kilogrammes.

2. P. WOLFF : D. R. P. 105631-23 avril 1898.

3. GIN : *Elektr. Zeitft.*, 1902. Il soutient l'opinion que, au four électrique, le carbone libre se trouve en présence d'oxygène et de calcium libres.

4. CARLSON : *Zeitft. für Elektr.*, 1900, 6, p. 1413.

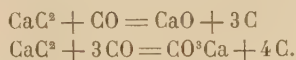
5. BORCHERS : *Festrede zu Kaisers Geburtstag et Zeitft. für Elektr.*, 1902, 8, p. 349.

estimé au contraire qu'il faut plus de 2.000° C. pour obtenir du carbure. Parmi les nombreux travaux publiés à ce sujet, deux surtout nous semblent particulièrement dignes d'attention : le mémoire de Rothmund¹ et la communication de H. Moissan² au Congrès de Berlin en 1903.

Rothmund, dans ses expériences, n'a pas mesuré directement les températures ; il les estimait en mesurant la radiation lumineuse. Il employait à cet effet les nombres approchés de Lummer et Pringsheim suivant lesquels 1 millimètre carré de rayons obscurs donne 0,0042 Hefner à 1.176° C., 0,022 à 1.324° C. et 0,064 à 1.434° C. Il a fait un grand nombre d'expériences en faisant varier l'intensité du courant au moyen duquel il chauffait, entre 0,16 et 0,61 Hefner par millimètre carré. Dans ces conditions, il a constaté qu'il y a très probablement une température critique aux environs de 0,30 Hefner par millimètre carré correspondant à 1.620° C. et au-dessous de laquelle il n'y a pas formation de carbure. De plus, la réaction serait réversible ; on aurait à cette température :



Frank et Caro³ en faisant réagir l'oxyde de carbone sur le carbure de calcium à haute température ont du reste obtenu les réactions :



1. ROTHMUND : *Nach. K. Ges. Wiss. Götting*, 1901, 3, p. 224 et *Zeitft. für anorg. Ch.*, 1902, 31, p. 136.

2. H. MOISSAN : *Comptes Rendus du V^e Congrès de Chimie appl. de Berlin*, 1903, t. IV, p. 494.

3. VOGEL : *Handbuch für Acetylen Braunschweig*, 1904, p. 19.

Cependant Rothmund a essayé d'empêcher l'action de l'oxyde de carbone sur le carbure au-dessous de 1.620°C . en entraînant au fur et à mesure l'oxyde de carbone formé par un courant d'hydrogène sous pression. Les résultats n'ont pas tout à fait répondu à son attente, et, bien qu'il ait pu obtenir du carbure pour une intensité inférieure à 0,30 Hefner par millimètre carré, il pense que la porosité du tube de charbon qu'il emploie comme chambre de réaction est assez grande pour modifier les conditions de l'expérience.

H. Moissan devant des résultats aussi contradictoires a pensé qu'il y avait place pour une nouvelle série d'expériences dont les résultats ont été décrits par lui au Congrès de Berlin et que nous rappellerons ici. La chambre de réaction est un tube de silice transparente de la maison Heraeus, qui est chauffé au chalumeau oxhydrique dans un four en chaux vive. Le mélange de chaux pure et de charbon de sucre en quantités théoriques, est placé dans une nacelle en graphite posée directement sur le tube. Une rigole en chaux protège le tube de silice contre l'atteinte directe de la flamme du chalumeau. Un courant rapide d'hydrogène passe à travers le tube pendant toute la durée de l'expérience. Au bout de cinq minutes la température de fusion du platine est atteinte dans le tube ; si donc on prolonge un peu la durée de la chauffe, on peut être assuré d'avoir atteint au moins cette température (1.775°C .). Dans ces conditions, la chaux ne fondait pas ; il n'y a jamais eu formation de carbure de calcium, et M. Moissan concluait : « Nous reconnaissons par ces nouvelles expériences, qu'avant son point de fusion, la chaux n'est pas réduite par le charbon. »

Les résultats obtenus par H. Moissan étaient assez concluants pour que nous n'ayons pas voulu reprendre ces expériences; nous avons toutefois pensé qu'il serait intéressant d'étudier l'action du carbone sur une matière plus fusible que la chaux pure. Nous avons donc repris cette question en employant la chaux ordinaire et le charbon de sucre. La présence de la silice dans la chaux en abaissant son point de fusion devait permettre à la réduction de s'effectuer, si toutefois la température atteinte devenait suffisante.

La chaux que nous avons employée provenait de la calcination d'un calcaire du bassin parisien; elle renfermait :

CaO	95,26
SiO ²	4,82
Alumine, fer, indéterminés	2,92

Le charbon que nous employions était du charbon de sucre passé au tamis 120.

Pour pouvoir opérer sur une quantité de matière assez considérable et prolonger suffisamment l'action calorifique, pour voir si à basse température une durée de chauffe assez longue pouvait permettre la formation du carbure¹, nous avons renoncé à l'emploi du tube de silice qui ne peut résister très longtemps à la température du chalumeau sans fondre. Nous nous sommes servi pour nos expériences d'un four en chaux analogue à celui que H. Moissan a employé pour des recherches antérieures². C'est un four creusé dans un bloc de chaux vive et recou-

1. Cette expérience correspond aux dernières recherches de Rothmund.

2. H. MOISSAN : *Ann. Ch. Phys.*, 1901, 6, 24, p. 289.

vert d'un dôme percé d'une cheminée, en chaux vive également. Ce four résiste parfaitement à l'action de la chaleur et peut servir à un assez grand nombre d'opérations si on a soin de le cercler de fil de fer et de le conserver sous une cloche à l'abri de l'humidité.

Le mélange, en proportions théoriques sans tenir compte des impuretés, était contenu dans un petit creuset en graphite fermé à frottement doux par un couvercle de même

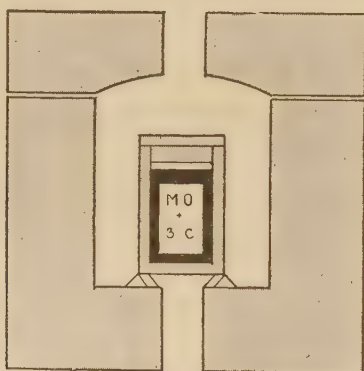


FIG. 1.

Schéma du four en chaux.

matière; ce creuset de graphite était contenu dans un creuset de chaux vive fermé, et les intervalles pouvant exister entre les deux parois étaient remplis de charbon de sucre pour éviter autant que possible l'action de l'oxygène¹.

1. Les dimensions du creuset de graphite étaient les suivantes : diamètre : 34 millimètres; hauteur totale avec un couvercle de 4 millimètres d'épaisseur : 40 millimètres; épaisseur des parois : 4 millimètres; il contenait de 5 à 6 grammes de mélange comprimé. Les dimensions du creuset de chaux étaient : diamètre : 35 millimètres; hauteur totale avec un couvercle de 4 millimètres d'épaisseur : 44 millimètres; épaisseur des parois : 4 millimètres.

Dans ces conditions, le creuset de graphite est à peine attaqué et ne brûle que très superficiellement. Nous nous sommes assuré par des expériences préalables qu'une petite quantité de platine placée dans le creuset de graphite était fondue en dix minutes au maximum. Nous avons fait plusieurs expériences en employant un temps de chauffe minimum de vingt minutes et prolongeant l'une d'elles pendant trente-cinq minutes.

Dans toutes ces expériences nous avons retiré du creuset un mélange parfaitement homogène et friable; mis en contact avec l'eau sur la cuve à mercure, ce mélange n'a pas dégagé la moindre trace de gaz. Ces expériences absolument négatives nous permettent donc de conclure encore à la non-formation du carbure de calcium à une température voisine de celle de la fusion du platine.

Nous avons entrepris les mêmes expériences avec de la strontiane et de la baryte. Il nous était permis d'espérer que nous pourrions obtenir la réduction de ces oxydes, en raison de leur fusibilité plus grande que celle de l'oxyde de calcium. Nous nous sommes servi du même dispositif que pour la chaux en réduisant cependant un peu le temps de chauffe.

Strontiane. — Nous avons employé de la strontiane pure provenant de la calcination au rouge du nitrate de strontium; le mélange était formé des quantités théoriques de strontiane et de charbon, c'est-à-dire 10 gr. 3 de strontiane pour 3 gr. 6 de charbon de sucre. Le creuset de graphite contenait environ 6 grammes de ce mélange

fortement comprimé. Les différentes chauffe que nous avons faites ont eu une durée de vingt minutes environ à une température au moins égale à celle de la fusion du platine. Après refroidissement, on peut constater que la surface extérieure du creuset de graphite a été partiellement brûlée, mais la paroi a conservé une épaisseur encore très suffisante. La masse contenue dans le creuset n'a pas perdu à la partie supérieure l'aspect qu'elle avait avant la chauffe, mais à la partie inférieure, dans la zone la plus chaude, l'aspect est différent; la couleur est plus foncée, et, sans être fondue, la masse est frittée; les particules légèrement adhérentes les unes aux autres ne sont pas fortement agglomérées et le frottement entre les doigts suffit pour les désagréger; elle répand une faible odeur alliagée. Les deux parties ont été soumises séparément sur la cuve à mercure à l'action de l'eau, en même temps que des fragments du creuset de graphite et du creuset de chaux.

La partie supérieure de la masse et les fragments de creuset n'ont eu sur l'eau aucune action; il n'y a pas eu la moindre production de gaz.

Il n'en est pas de même pour la substance frittée garnissant le fond du creuset; au contact de l'eau, cette matière donne un dégagement gazeux; le gaz obtenu, incolore, a une odeur alliagée et brûle avec une flamme très fuligineuse; nous en avons fait l'analyse quantitative.

Il a été introduit dans une éprouvette sur la cuve à mercure, 0 gr. 155 de cette matière; on a ensuite fait arriver à son contact 1 centimètre cube d'eau privée d'air par ébullition; il y a eu aussitôt une décomposition rapide avec formation d'un volume assez considérable de gaz; on

en a recueilli 12 centimètres cubes mesurés à 0° sous 760 millimètres. Traité par le sous-chlorure de cuivre en solution ammoniacale, ce gaz est totalement absorbé avec formation d'un précipité rouge brique caractéristique d'acétylure cuivreux. Sa combustion eudiométrique nous a montré qu'il était formé d'acétylène. Ainsi le résultat de notre chauffe a été de permettre la formation d'une certaine quantité de carbure de strontium que nous pouvons reconnaître et caractériser au moyen de sa décomposition par l'eau avec production d'acétylène.

Baryte. — Nous nous sommes servi pour la baryte du même dispositif que pour les oxydes précédents ; le mélange, en quantités théoriques, était formé de 7 gr. 7 de baryte pure provenant de la calcination du nitrate de baryum et de 1 gr. 8 de charbon de sucre. La quantité de mélange introduite dans le creuset était voisine de 6 grammes. Pour notre première expérience nous avons chauffé le même temps que pour obtenir, dans les mêmes conditions, la formation du carbure de strontium ; nous n'avons pu constater la formation de carbure. Nous avons alors porté la durée de la chauffe à 25 et 28 minutes ; pour ces deux dernières expériences, nous avons eu des résultats en tous points comparables à ceux que nous avons obtenus avec la strontiane ; la partie supérieure du mélange est inattaquée et l'eau ne produit à son contact aucune réaction ; la partie inférieure est frittée et faiblement odorante. Traitée par l'eau, elle donne un dégagement gazeux caractéristique ; le gaz obtenu, à odeur alliagée, brûle avec une flamme fuligineuse. 0 gr. 198 de produit donnent 7 centimètres cubes de gaz (mesuré à 0°

sous 760 mm.) absorbable par le sous-chlorure de cuivre ammoniacal avec formation d'un précipité rouge brique d'acétylure cuivreux.

Ainsi, au moyen du chalumeau oxyhydrique, et à une température voisine de celle de la fusion de platine, nous avons pu obtenir la réduction des oxydes de strontium et de baryum par le carbone avec formation des carbures correspondants. Nous n'avons pu dans les mêmes conditions arriver à la formation du carbure de calcium ; la température élevée à laquelle fond la chaux et sa stabilité remarquable la classent assez loin des oxydes voisins de la même famille pour que les mêmes conditions d'expérience puissent conduire à des résultats tout à fait différents.

DEUXIÈME PARTIE

SUR QUELQUES ANALYSES DE CARBURE DE CALCIUM

Lors des débuts de la fabrication du carbure de calcium de nombreux inconvénients vinrent empêcher le développement de l'emploi de l'acétylène; les industriels négligeant la pureté des matières premières, les produits de la décomposition par l'eau du carbure renfermaient des gaz tels que l'hydrogène sulfuré et le phosphore d'hydrogène provenant des sulfures et des phosphures contenus dans le carbure¹. La quantité théorique d'acétylène produite par un kilogramme de carbure de calcium pur étant de 349 litres, le rendement des produits industriels dépassait rarement 300 litres et tombait souvent au-dessous de 250 litres.

De nombreux procédés d'analyse ont été proposés pour évaluer le rendement du carbure en acétylène, seul produit industriellement intéressant²; nous ne nous en occu-

1. H. MOISSAN : C. R., 1898, 127, p. 457.

2. LUNGE et CEDERKREUTZ : *Zeitft. für Angew. Ch.*, 1897, p. 651.

perons pas ici, et étudierons plus spécialement le résidu insoluble dans l'eau. La majeure partie de ce résidu est formée de chaux qu'il est facile d'éviter en décomposant le carbure par de l'eau sucrée, le sucrate de chaux formé restant en solution. Dans ces conditions, on obtient 3 à 5 % environ de résidu. Ce résidu, de composition essentiellement variable, renferme le plus souvent du fer, du cuivre, du silicium, du soufre et toujours du carbone.

Fer. — Tous les carbures industriels renferment du fer; c'est lui qui donne au carbure de calcium sa coloration brune¹. On le rencontre le plus souvent sous forme de siliciure de fer SiFe^2 , qui précipite en petits cristaux quand on met le résidu en suspension dans l'iodure de méthylène². Il peut provenir des matières premières employées, plus particulièrement de la chaux ou de débris de four ou d'électrodes.

Cuivre. — Les faibles traces de cuivre qu'on rencontre parfois dans le carbure proviennent généralement des câbles amenant le courant.

Eventuellement, et provenant des matières premières employées, on trouve du soufre sous forme de sulfure de calcium CaS , du phosphore et un peu de sulfure d'aluminium, mais ce sont là des impuretés exceptionnelles; il n'en est pas de même pour le silicium, la chaux et le carbone.

Silicium. — Le silicium se rencontre dans tous les

1. H. MOISSAN: *C. R.*, 1898, 127, p. 917.

2. H. LE CHATELIER: *Bull. Soc. Chim., Paris*, 3, 17, 1897, p. 793.

carbures ; sa présence constante dans la chaux employée ne permettant pas de l'éviter, il est généralement combiné à tous les éléments en présence desquels il se trouve sous forme de siliciure de fer^{1 2} de calcium^{1 2} et de carbone².

Chaux. — La chaux provient de l'excès de ce corps qu'on fait entrer en réaction pour la fabrication des carbures ; on en trouve jusqu'à 9 et 10 %.

Carbone. — Tous les carbures de calcium produits dans l'industrie ou dans le laboratoire³, où les conditions de formation peuvent être pourtant plus facilement observées, renferment en proportions variables du carbone⁴.

ANALYSE DE QUELQUES CARBURES DE CALCIUM INDUSTRIEL⁵ :

	CARBURE produit très rapidement	CARBURE granulé produit très rapidement	CARBURE poreux produit très lentement	CARBURE noir produit lentement	CARBURE gris produit lentement	CARBURE gris produit très lentement
CaC ² . . .	86,60	90,12	83,23	86,40	85,20	84,60
C	0,36	2,36	6,12	3,26	1,36	2,24
CaO + CO ² .	10,63	4,42	6,62	6,63	3,52	8,63
Si	0,86	1,32	0,32	1,28	1,30	0,53
P.	0,01	0,005	0,006	0,005	0,01	0,006
S.	0,02	0,032	0,022	0,236	0,18	0,220
N.	0,01	0,01	0,020	0,220	0,20	0,130
Fe ² O ³ . . .	1,12	1,03	2,31	0,832	0,66	1,340
MgO . . .	0,02	0,005	0,32	0,536	0,63	1,230
Al ² O ³ . . .	0,02	0,26	0,28	0,242	1,28	0,920
Divers . . .	0,35	0,438	0,752	0,368	0,66	0,164

1. LE CHATELIER : *Loc. cit.*

2. H. MOISSAN : *C. R.*, 1898, 127, p. 457.

3. H. MOISSAN : *C. R.*, 1894, 118, p. 501.

4. DE FORCRAND : *C. R.*, 1895, 120, p. 682.

5. VOGEL : *Handbuch für Acetylen* ; Braunschweig, 1904.

Ces analyses ont été faites et publiées en Allemagne par le Laboratoire d'essai des carbures et de l'acétylène. Dans un carbure industriel dont nous avons fait l'analyse complète, nous avons trouvé ¹ :

CaC ^s	96,30
C (Graphite)	0,303
CaO	1,20
Fe ² O ³ + Al ² O ³	1,17
SiO ^s	0,50
SiC	0,03

Pour un grand nombre d'autres carbures, nous avons seulement recherché la quantité de graphite contenue dans les résidus ; pour cela nous faisons une combustion, et le poids d'acide carbonique produit nous permettait de connaître le poids total de carbone graphite non combiné. La provenance d'un seul carbure nous était connue ; nous le devons à l'obligeance du directeur de la fabrique de carbure de calcium de Neuhausen, en Suisse ; il contenait 2,68 % de carbone. Les autres carbures nous ont donné 0,24, 1,35, 5,30 et 4,26 % de carbone libre.

Ainsi tous les carbures renferment une proportion plus ou moins grande de graphite ; il était donc permis de penser que les conditions de formation du carbure de calcium devaient intervenir pour augmenter ou diminuer la proportion de carbone libre. Dans son « Handbuch für Acetylen », Vogel donne de la présence du carbone l'explication suivante ² : « Quelques carbures renferment des quantités plus ou moins grandes de carbone ; l'origine

1. Ce carbure venait de la maison Billault ; nous n'avons pu en connaître la provenance exacte.

2. VOGEL : *Handbuch für Acetylen* ; Braunschweig, 1904.

de ce carbone est double. D'abord, c'est du carbone de la matière première nécessaire à la fabrication du carbure, entre autres du carbone de la cathode; puis ce peut être du carbone provenant, soit de la décomposition du carbure, soit de la dissolution du carbone dans le carbure fondu avec cristallisation postérieure¹. »

« Le carbone de la première espèce garde la structure des matières premières employées; celui de la deuxième espèce est plus ou moins graphité et peut même être cristallisé sous forme de diamants²; cette modification graphitique est caractérisée par le fait de la transformation en oxydes graphitiques sous l'action d'un mélange d'acide azotique fumant et de chlorate de potassium sec. »

Ainsi, se faisant l'écho d'un grand nombre de recherches antérieures, Vogel tient compte de la solubilité du carbone dans le carbure fondu. Cette solubilité du carbone dans les corps fondus est en effet très sensible à la haute température du four électrique. Deux cas peuvent cependant se présenter :

1° — le carbone se dissout dans le métal sans s'y combiner; c'est le cas du cuivre, du platine, de l'argent, etc.;

2° — le carbone s'unit à un métal pour former un composé défini sans que le phénomène s'arrête à la formation de ce composé; à très haute température, le métal ou le composé se sature de carbone qu'il abandonne ensuite par refroidissement.

1. Cf. H. MOISSAN : *C. R.*, 1894, 118, p. 501.

2. Cette méthode de formation du diamant a été réfutée par H. Moissan; nous n'avons jamais trouvé que du graphite dans nos expériences.

Nous nous trouvions justement en présence de ce cas dans la préparation du carbure de calcium. Nous avons donc entrepris l'étude méthodique du phénomène de la solubilité du carbone dans le carbure de calcium et avons cherché à atteindre la limite de saturation de ce composé pour le carbone. Nous avons effectué les mêmes recherches pour les carbures de strontium et de baryum ; c'est cette étude qui fait l'objet des quelques expériences que nous allons rapporter dans les chapitres suivants.

TROISIÈME PARTIE

SOLUBILITÉ DU CARBONE DANS LES CARBURES ALCALINO-TERREUX

CHAPITRE PREMIER

CARBURE DE CALCIUM

Avant d'entreprendre l'étude de la solubilité du carbone dans du carbure préparé au laboratoire, nous avons voulu vérifier la façon dont se comporterait un carbure de calcium industriel chauffé au four électrique dans différentes conditions en présence d'un excès de carbone.

Nous nous sommes servi à cet effet du carbure dont nous avons donné l'analyse ci-dessus, renfermant à l'origine 0,303 % de carbone. Pour avoir le poids de graphite contenu dans le carbure primitif, nous avons attaqué le carbure par l'eau; la chaux formée était dissoute par l'acide chlorhydrique étendu; en même temps, une partie du fer passait dans la solution et il restait un résidu composé de silice, de siliciures, de chaux et de graphite. Ce

résidu était lavé aux acides chlorhydrique, azotique et fluorhydrique; seuls le graphite et le siliciure de carbone résistaient à ce dernier traitement. Après lavage, le résidu était pesé sur filtre taré. Enfin, sur ce résidu on faisait passer au rouge un courant d'oxygène; tout le graphite était brûlé, et il ne restait plus dans la nacelle que le siliciure de carbone ¹.

L'analyse ainsi conduite a donné les résultats suivants :

Poids de carbure.	4 gr. 830	»
Graphite + SiC.	0 gr. 0160	0,333 %
SiC	0 gr. 0014	0,030
Graphite	0 gr. 0146	0,303

C'est ce carbure que nous avons soumis à l'action de l'arc². Environ 200 grammes de carbure étaient fondus au bout de 3 minutes 1/2 avec un courant de 400-450 ampères sous 90 volts. Si à ce moment on arrête le courant, on a une masse fondue, homogène, dont la teneur en carbone est montée à 0,45 et 0,53 %.

180 gr. CaC² industriel — T: 3^m30^s — I = 400-450^A.

CaC ²	Graphite	%
I. — 0,3506	0,0016	0,45
II. — 0,7806	0,0048	0,53

Il n'y a ici qu'un très faible accroissement dans la proportion de carbone; c'est qu'en effet nous avons employé le temps minimum nécessaire pour fondre le carbure, et il semble que ce soit à peu près la valeur de la solubilité du carbone à la température de fusion du carbure. Si, au

1. En retranchant le poids des cendres du filtre brûlé on avait le poids du siliciure de carbone.

2. C.R., 1906, 143, p. 49.

contraire, nous élevons la température du bain de carbure en utilisant une intensité plus considérable, nous voyons aussitôt la teneur en carbone augmenter, ainsi que le démontrent les deux séries d'expériences suivantes :

180 gr. CaC_2 — $T : 3^{\text{m}}30^{\text{s}}$ — $I = 450.500^{\wedge}$.

	<u>CaC_2</u>	<u>Graphite</u>	<u>%</u>
I. —	0,2073	0,0024	1,15
II. —	0,1696	0,0026	1,53

180 gr. CaC_2 — $T : 3^{\text{m}}30^{\text{s}}$ — $I = 550.600^{\wedge}$.

	<u>CaC_2</u>	<u>Graphite</u>	<u>%</u>
I. —	0,2624	0,0100	3,81
II. —	0,3952	0,0160	4,05

Ainsi le carbure s'enrichit en carbone; la différence entre ces deux dernières séries d'expériences est assez

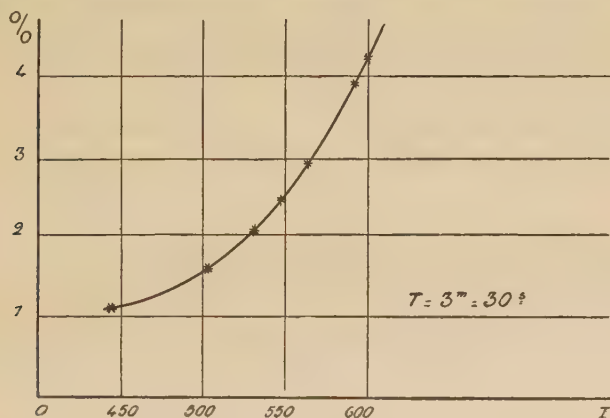


FIG. 2.

Solubilité du carbone dans le carbure de calcium industriel.
Temps constant; intensité variable.

considérable, puisque la proportion de carbone croît brusquement de 1,53 à 3,81 %; nous avons, il est vrai, une

différence d'intensité de 100 ampères, en moyenne, et si l'on ne maintient pas exactement l'intensité du courant à une même valeur, ce qui nous est arrivé un certain nombre de fois, on obtient des valeurs intermédiaires dans le pourcentage du carbone : 2,10 et 2,80 %; nous pouvons grouper ces résultats suivant la méthode graphique, on obtient alors une courbe dont l'allure générale est indiquée ci-dessus (fig. 2).

Nous portons l'intensité en abscisses et le pourcentage en ordonnées.

Nous avons alors entrepris une étude plus complète du phénomène en employant un carbure sensiblement pur; pour le préparer, nous avons utilisé le procédé indiqué par H. Moissan, c'est-à-dire que nous avons chauffé au four électrique un mélange de chaux de marbre (120 gr.) et de charbon de sucre (70 gr.¹). Le carbure de calcium ainsi préparé a fourni à l'analyse les chiffres suivants :

CaC ²	99,4
C.	0,325
SiC.	0,01
Fe, Cu	traces

Analyse : Pour faire l'analyse de ce carbure, nous opérons de la façon suivante :

Nous attaquions un poids donné de carbure par l'eau sur la cuve à mercure, le volume d'acétylène obtenu nous donnait la quantité de carbure de calcium total.

Dans la suite de nos expériences, nous n'avons pas tenu compte de cette faible quantité de siliciure de carbone et nous l'avons pesée en même temps que le graphite. Cette

1. MOISSAN : C. R., 1894, 118, p. 501.

quantité est, du reste, à peu près constante; elle est inévitable¹; le silicium qui entre en réaction provient des impuretés des électrodes, du four, et du creuset; c'est également l'origine du fer et du cuivre que nous avons constamment rencontrés à l'état de traces dans nos produits.

Nous avons fait sur ce carbure de calcium deux séries d'expériences; la première, en chauffant pendant un temps constant avec une intensité variable. Nous avons choisi comme durée de la chauffe 4 minutes 1/2. Avec un régime de 450 ampères environ, sous 100 volts, dans un four neuf avec des électrodes neuves, on obtient la formation de carbure de calcium et la fusion de la masse. En employant ensuite une intensité plus considérable, on obtient des températures plus élevées correspondant à une fusion plus rapide du carbure et à une plus grande solubilité de carbone.

Dans la deuxième série d'expériences, nous avons chauffé sous une intensité constante pendant un temps variable. Dans les expériences précédentes, nous arrêtions la chauffe dès que le carbure était fondu, ou presque; dans cette série, au contraire, le carbure en fusion restait soumis à la haute température de l'arc; de plus, au contact du creuset de charbon, il tendait au fur et à mesure de l'élévation de température à absorber de plus en plus de carbone, aussi est-ce dans ces conditions que nous avons pu le mieux augmenter la teneur en carbone dissous.

Nous résumerons dans des tableaux les résultats que nous avons obtenus :

1. On pourrait cependant l'éviter en portant au rouge dans un courant de chlore les électrodes et le creuset, mais la faible quantité de siliciure de carbone ne pouvait en rien troubler nos expériences.

TABLEAU I

Temps constant; Intensité variable.

T	E	I	GRAPHITE %		
4 ^m 30 ^s	100 ^v	400-450 ^A	0,32	0,45	
»	»	450-500	0,75	1,25	
»	»	500 env.	1,35	1,52	1,60
»	»	500-550	2,50	2,75	
»	»	550-600	3,05		
»	»	600 env.	3,95	4,20	

On voit que la proportion de graphite augmente sensiblement. On ne peut cependant pas, pour un temps donné

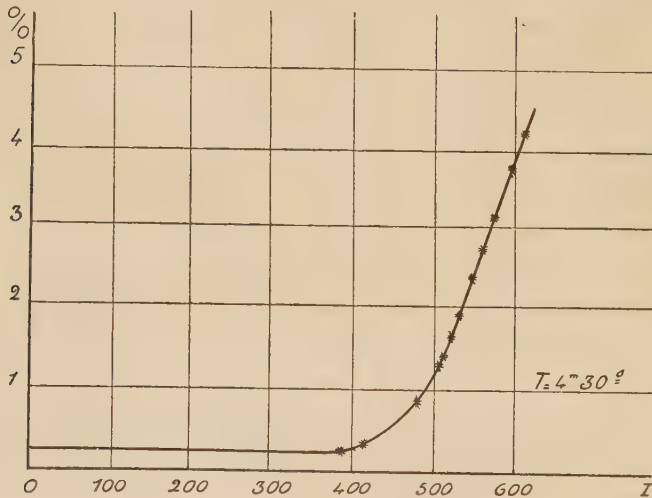


FIG. 3.

Solubilité du carbone dans le carbure de calcium.
Temps constant; intensité variable.

et une intensité fixe, donner un chiffre absolu représentant le pourcentage en poids du graphite; on ne peut que

prendre une moyenne; c'est que, en effet, l'intensité n'est pas absolument constante et de plus tous les points de la masse, à un instant donné, ne sont pas rigoureusement à la même température. Aussi pour avoir la teneur en carbone dissous, nous prenions des fragments de carbure en plusieurs points de la masse et dosions le carbone dans chacun d'eux; ainsi que le montre le tableau, il y a quelques écarts pour une même chauffe; si nous portons ces différentes valeurs sur une courbe et que nous prenions la courbe moyenne, nous verrons la courbe représentative du phénomène s'élever assez rapidement.

La seconde série d'expériences peut se résumer ainsi qu'il suit :

TABLEAU II

Intensité constante; Temps variable.

I	E	T	GRAPHITE %	
500,600	100 ^v	3,30	2,45	2,53
»	»	4,30	2,68	2,72
»	»	5 m.	2,82	2,95
»	»	5,30	3,40	3,55
»	»	6	4,35	4,42
»	»	6,30	5,09	
»	»	7	5,50	6,25

La courbe représentative du phénomène permet encore ici de suivre aussi bien que le tableau l'allure de la réaction.

Dans cette série d'expériences, il y a cependant lieu de faire un certain nombre de remarques. Ainsi nous avons employé pour une chauffe une durée de 3 minutes $1/2$; dans ces conditions, le carbure n'est pas entièrement formé; il n'y a qu'une croûte plus ou moins épaisse de

quelques millimètres seulement de carbure fondu. Sous cette croûte le mélange initial est inattaqué ; dans l'intervalle de 3 minutes $1/2$ à 4 minutes $1/2$ tout le carbure est formé, et la quantité de carbone dissous est en rapport avec celle que nous avons trouvée dans nos expériences précédentes. La variation entre ces deux quantités successives est du reste assez faible. Sans doute, aussitôt la

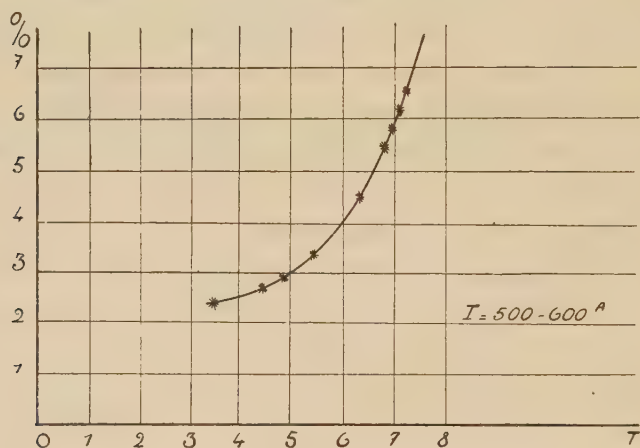


FIG. 4.

Solubilité du carbone dans le carbure de calcium.
Intensité constante; temps variable.

fusion accomplie, le carbone s'est répandu dans toute la masse puis la solubilité a pris la valeur correspondante à l'état de cette masse.

La solubilité croît ensuite régulièrement jusqu'à une durée de chauffe de 6 minutes $1/2$ à 7, mais, si l'on dépasse ce temps de chauffe, la quantité de carbone dissous croît énormément et les résultats obtenus ne sont plus comparables. Le phénomène devient plus complexe ;

du reste le culot de carbure qu'on retire alors du creuset de charbon a un tout autre aspect, il est très diminué; à sa surface, des bulles se sont formées en très grand nombre, quelques-unes de grandes dimensions; cassé, il y a dans ce culot une certaine quantité de géodes plus ou moins volumineuses à parois couvertes d'une mince couche de charbon pulvérulent cristallisé. On se trouve en présence d'un phénomène de dissociation compliqué sans doute en même temps d'un phénomène d'ébullition; ce dernier est cependant assez difficile à constater. Dans les zones où le carbure est liquide, il peut y avoir ébullition, mais, au fur et à mesure que les vapeurs se rapprochent du voisinage immédiat de l'arc, elles doivent vraisemblablement se décomposer et c'est ce qui expliquerait que, brusquement refroidies au contact de la circulation d'eau du tube froid, on ne puisse trouver sur ce tube que de la poussière de carbone et de la chaux¹, renfermant cependant une petite quantité de carbure projeté.

Pour des chauffes très prolongées, il reste au fond du creuset une quantité extrêmement minime de graphite sans texture cristalline et qui nous paraît provenir de la désagrégation du creuset.

1. MOISSAN : *Ann. Ch. et Phys.*, 1899, 7, 16, p. 145.

CHAPITRE II

CARBURE DE STRONTIUM

Le carbure de strontium se forme au four électrique suivant la réaction



qui exige 103,5 de strontiane pour 36 de charbon¹. Au cours de ce travail nous avons pu constater que le carbure de strontium se formait plus facilement que le carbure de calcium et aussi que sa décomposition était beaucoup plus rapide.

Dans le *Four Electrique* on trouve pour la préparation de ce carbure les mêmes données que pour le carbure de calcium, et nous avons d'abord employé les mêmes procédés de chauffage, c'est-à-dire un creuset ouvert ; mais, dans ces conditions, le carbure ne tardait pas à se décomposer, et l'on ne pouvait prolonger la chauffe au delà de trois ou quatre minutes. Aussi pour rendre moins brusque l'action de l'arc, nous avons modifié les conditions de

1. Une faute d'impression dans le *Four électrique* de H. Moissan (Steinheil, 1897, p. 301), fait imprimer depuis lors 120 grammes de strontiane, au lieu de 103.

l'expérience¹ ; le mélange est placé dans un petit creuset de charbon fermé placé lui-même dans un des grands creusets qui servait à nos expériences pour le carbure de calcium. L'espace resté vide entre ces deux creusets et rempli avec du coke de pétrole ; enfin le grand creuset est lui-même recouvert d'un couvercle.

Dans ces conditions la chauffe peut être aisément prolongée ; le temps nécessaire pour obtenir du carbure fondu est naturellement plus long, même avec l'intensité assez élevée de 500 à 600 ampères que nous avons généralement employée dans ces expériences ; il faut compter de 5 à 6 minutes au moins, mais on peut prolonger l'action de l'arc pendant 10 et 11 minutes. Pour des chauffes de cette durée, comme pour celles qui dépassent 4 minutes dans les conditions ordinaires, nous nous trouvons en présence de phénomènes exactement analogues à ceux que nous avons rencontrés pour le carbure de calcium ; tout à coup, la teneur en carbone croit dans d'énormes proportions et des prises d'essai faites en divers points de la masse donnent des teneurs en carbone pouvant aller de 6 à 25 %. Les phénomènes de décomposition et de volatilisation ne tardent pas à s'accroître, et quand la chauffe a duré environ un quart d'heure on ne trouve plus que des traces de résidus graphités dans les creusets.

Voici tout d'abord le résultat des quelques chauffes que nous avons faites sans employer de creusets protecteurs.

1. C. R., 1907, 144.

TABLEAU I

Intensité constante; Temps variable.

I	E	T	GRAPHITE %
550-600 ^A	100 ^V	3 ^m	0,29
»	»	3,30	1,25
»	»	4	3,90
»	»	4,30	6 à 25

En nous servant du creuset protecteur, nous ne pouvions descendre au-dessous de 550 à 600 ampères, aussi

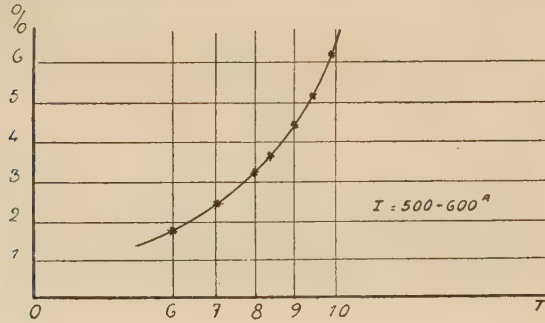


FIG. 5.

Solubilité du carbone dans le carbure de strontium.
Intensité constante; temps variable.

n'avons-nous fait qu'une série d'expériences en faisant varier la durée de la chauffe.

TABLEAU II

Intensité constante; Temps variable.

I	E	T	GRAPHITE %	
550-600 ^A	100 ^V	6 ^m	1,30	1,50
»	»	7	2,10	2,25
»	»	8	2,75	3,20

	E	T	GRAPHITE %	
—	—	—	—	
»	»	8,30	3,45	3,55
»	»	9	4,45	4,50
»	»	9,30	5,23	5,30
»	»	10	6,15	6,25

Après 10 minutes, de nouveau la teneur en carbone varie dans de trop grandes limites pour pouvoir rentrer dans une courbe régulière. Jusque-là, l'allure de cette courbe est analogue à celle de la courbe du carbure de calcium.

CHAPITRE III

CARBURE DE BARYUM

Le carbure de baryum se forme suivant la réaction



qui exige 153 p. 5 de baryte pour 36 parties de charbon¹. Dans les propriétés générales des carbures alcalino-terreux, on le considère comme le plus fusible des trois, nous ne pensons pas après avoir fait un grand nombre d'expériences qu'il y ait lieu d'établir entre ce carbure et le carbure de strontium une grande différence. La fusibilité semble être du même ordre, mais la stabilité du carbure de baryum est peut-être un peu plus grande que celle de son voisin immédiat. En effet, en employant le même dispositif de chauffage que pour le carbure de strontium, nous avons des valeurs de la solubilité, qui vont en croissant régulièrement jusqu'à la onzième minute, et ce n'est qu'après que nous nous trouvons de nouveau en présence de variations considérables dans la teneur en

1. Une faute d'impression dans le *Four électrique* de H. Moissan (Steinheil, 1897, p. 301), fait répéter depuis 50 grammes de baryte au lieu de 127 grammes ; il faut de même corriger le poids donné pour le carbonate et lire 102 grammes au lieu de 150 grammes.

carbone; ce n'est qu'au bout de vingt minutes de chauffe environ que tout le carbure a disparu du creuset.

Comme pour le carbure de strontium, nous n'avons fait qu'une série d'expériences avec un creuset protecteur, la décomposition rapide du carbure ne nous ayant pas permis de prolonger assez longtemps les chauffes au creu-

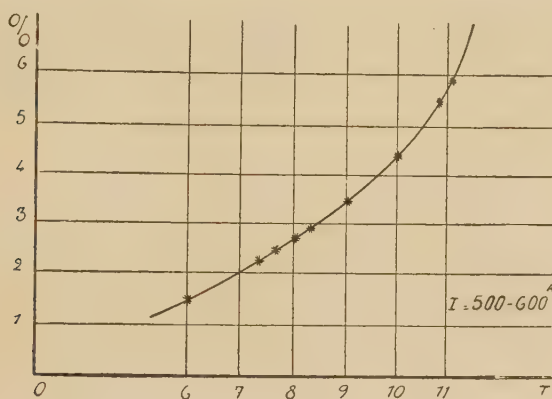


FIG. 6.

Solubilité du carbone dans le carbure de baryum.
Intensité constante; temps variable.

sel ouvert. Etant donnée l'étroite ressemblance qui joint les deux carbures, nous avons poursuivi nos recherches en employant des temps de chauffe exactement égaux à ceux employés pour le carbure de strontium; les deux courbes représentatives du phénomène sont ainsi exactement comparables, les conditions expérimentales étant les mêmes dans les deux cas.

TABLEAU I
Intensité constante; Temps variable.

I	E	T	GRAPHITE %	
—	—	—	—	—
350-600 ^A	100 ^V	6 ^m	1,15	1,50
»	»	7	2,52	2,55
»	»	8	2,77	
»	»	9	3,30	3,90
»	»	10	4,20	4,30
»	»	11	5,40	6,20

CHAPITRE IV

PROPRIÉTÉS DES GRAPHITES DISSOUS DANS LES CARBURES ALCALINO-TERREUX

Après avoir constaté que les carbures alcalino-terreux dissolvaient du carbone en fonction de la température atteinte, nous avons pu, dès le début de ce travail, caractériser le carbone sous la variété graphite. En effet, il était tout à fait logique de penser qu'après avoir été soumis à la haute température que nous permettaient de produire 600 ampères, le carbone amorphe s'était transformé en sa seule variété stable à haute température¹. En effet, le carbone que nous obtenions après le traitement du carbure était noir gris, cristallisé en cristaux microscopiques à reflets métalliques, inattaquables par tous les réactifs y compris l'acide azotique fumant; la densité prise par la méthode du flacon oscillait autour de 2,2. Pour pouvoir confirmer l'existence de la variété graphite, nous avons eu recours à une réaction caractéristique, c'est-à-dire à la formation des acides graphitiques au moyen du mélange de Brodie²: chlorate de potassium fondu et pul-

1. H. MOISSAN : *Four Electrique*; Steinheil, 1897.

2. BRODIE : *Ann. Ch. et Phys.*, 1860, 3, 59, p. 466.

vérifié et acide azotique fumant au maximum de concentration.

Dans tous les cas, nous avons obtenu ces acides bien cristallisés; cependant la durée de l'attaque pouvait varier bien que pour tous les échantillons les conditions expérimentales aient été les mêmes. Nous considérions la transformation comme complète quand nous étions arrivés à avoir des cristaux d'un jaune clair, tout à fait transparents.

Certains graphites n'étaient en effet totalement transformés que quelques heures, même quelques jours après d'autres. Nous n'avions donc pas, dans tous les cas, la même variété de graphite. En serrant de plus près l'étude du phénomène, nous avons remarqué que les graphites les moins attaquables étaient également ceux qui avaient subi le plus longtemps l'action de l'arc.

Cependant les résultats donnés par cette attaque ne pouvaient être qu'approximatifs; nous avons complété cette étude des graphites et plus spécialement de ceux du carbure de calcium, en prenant leur température d'inflammation dans l'oxygène.

Les différentes variétés de carbone ne se combinent pas en effet à l'oxygène avec la même facilité¹ et, pour une même variété, la température d'inflammation peut varier dans d'assez larges limites; pour les graphites en particulier, les plus stables sont aussi ceux qui ont subi les plus hautes températures. Nous prenions les températures au moyen d'un couple thermo-électrique, platine, platine-iridié relié à un pyromètre Carpentier à lecture directe,

1. H. MOISSAN : *Ann. Ch. et Phys.*, 1896, 7, 8, p. 466.

l'extrémité du couple étant en contact direct avec le graphite à étudier.

Nous avons préalablement étalonné le couple à 0° dans la glace fondante, à 100° dans la vapeur d'eau, à 444° dans la vapeur de soufre et à 778° dans la vapeur de cadmium. En même temps nous notions la température à laquelle des flacons témoins à eau de baryte commençaient à se troubler, l'oxydation du graphite commençant déjà sensiblement avant la température d'inflammation. Le tableau suivant donnera une idée des résultats que nous avons obtenus.

	INTENSITÉ	TEMPS	COMMENCEMENT d'oxydation	INFLAMMATION
Graphite de Ceylan .	»	»	»	655-660°
Carbure commercial.	»	»	600°	605-610
Carbure chauffé à . .	500-600 ^A	4 ^m 30 ^s	595-600°	625-630
— à . .	500-600	5 30	600	640-650
— à . .	500-600	6	600	640-650
— à . .	500-600	6 30	600	680
— à . .	500-600	8	600	690 ¹
Graphite du carbure de strontium . . .	500-600	6	600	630-635
— . . .	»	8	600	690 ¹
Graphite du carbure de baryum	500-600	6	600 env.	645
— . . .	»	9	500	690

Ainsi ces graphites qui ont subi des temps de chauffe assez différents ont des propriétés chimiques modifiées d'une façon sensible; les plus facilement attaquables par l'oxygène sont ceux qui ont subi le moins longtemps l'action d'une haute température; ce sont là des faits tout

1. Dans ce cas, il n'y a eu d'inflammation qu'au dessus de 690°.

à fait analogues à ceux signalés par H. Moissan dans ses études sur le graphite.

L'intérêt de nos recherches réside dans ce fait que ces graphites, formés dans un même dissolvant, ne doivent leur différence de propriétés qu'à l'action calorifique plus ou moins intense qu'ils ont subie.

QUATRIÈME PARTIE

ÉTUDE DE LA DISSOCIATION DES CARBURES ALCALINO-TERREUX

Dans notre étude de la solubilité du carbone dans les carbures alcalino-terreux, nous espérions pouvoir porter brusquement ces corps à une température assez élevée ou les soumettre assez longtemps à une température convenable pour faire entrer en solution une grande quantité de carbone.

Nos expériences ont été cependant vite limitées par l'interruption de la régularité de la courbe représentative du phénomène en même temps que le carbure cessait d'être comparable à lui-même. Bien qu'il y eût après une chauffe de durée moyenne au four électrique assez de carbure non décomposé pour pouvoir encore agir sur l'eau, le rendement en acétylène baissait dans de fortes proportions; la teneur en chaux diminuait et il y avait des variations considérables dans la teneur en carbone. Nous avons à plusieurs reprises appelé l'attention sur ce fait dans le cours de ce travail.

Nous avons cherché à nous rendre compte s'il y avait dans ce cas dissociation du carbure formé, ou ébullition de ce corps¹.

Pour cela, nous avons entrepris un certain nombre d'expériences au moyen du tube chaud-froid. Nos premières expériences ont été faites avec un tube chaud-froid ordinaire disposé dans le couvercle du four électrique au-dessus des charbons amenant le courant dans un plan parallèle et dans une position perpendiculaire au plan des électrodes. Nous prolongions la chauffe pendant assez longtemps, de façon à faire disparaître le contenu du creuset ouvert disposé dans la cavité du four. Les résultats obtenus par ce dispositif ne sont pas satisfaisants. Les produits qui s'échappent du creuset se rapprochent de plus en plus de la zone la plus chaude du four, puisque les vapeurs ne se condensent sur le tube qu'après avoir traversé le plan des électrodes, et, s'il y a du carbure en vapeurs, il peut être décomposé par cette forte élévation de température; on ne doit donc recueillir sur le tube que du charbon et de l'oxyde; c'est ce que nous avons vérifié; les gouttelettes de carbure projetées sont même extrêmement rares quand on emploie ce dispositif que nous avons alors modifié de la façon suivante: le carbure à étudier est placé dans une nacelle contenue dans un tube de charbon fermé à une extrémité; en avant de la nacelle, à quelques centimètres, on amène un tube

1. GIN et LELEUX en faisant éclater l'arc au milieu du mélange destiné à la fabrication du carbure de calcium (*C. R.*, 1898, 126, p. 236) et au milieu d'une masse de carbure de baryum concassé (*C. R.*, 1898, 126, p. 749), ont constaté qu'il y avait dissociation des carbures avec mise en liberté de carbone.

de cuivre parcouru par un courant d'eau froide; tout l'espace libre de la cavité du four entourant le tube de charbon est rempli de fragments d'électrodes et de coke de pétrole. Dans ces conditions, l'élévation de température est assez progressive pour qu'on puisse suivre à travers un verre fumé les différentes phases de la réaction. Le carbure fond tout d'abord, puis il y a un boursoufflement considérable avec un abondant dégagement de vapeurs opaques et projection de fines particules solides qu'on retrouve après la chauffe sur le tube de cuivre. Quand le boursoufflement a cessé, on continue à chauffer pendant quelques minutes avant d'interrompre le courant. Quand on retire le tube de cuivre, il est recouvert sur une assez grande longueur d'une couche mince, noirâtre vers le fond et claire vers son extrémité antérieure. Cette poudre claire est constituée par de l'oxyde provenant du carbure chauffé.

La partie la plus foncée, mise en contact avec de l'eau sur la cuve à mercure, ne laisse dégager qu'une très faible quantité de gaz combustible provenant des gouttelettes de carbure projetées qu'il est impossible de séparer complètement. L'analyse de cette matière pulvérulente montre qu'elle contient du carbone, de l'oxyde et un peu de chaux dans le cas des carbures de strontium et de baryum. Cette chaux provient du four par suite de la porosité du tube de charbon. L'analyse du distillat provenant du carbure de strontium a donné :

SrO	73,90
CaO	3,12
C	22,19

Quand on dose le carbone par combustion dans l'oxygène, on trouve 24,23 %.

Nous avons essayé pour les carbones obtenus sur le tube de cuivre l'action de l'oxygène ; les températures d'inflammation observées sont les suivantes :

Carbure de calcium	590-600°
Carbure de strontium	560-580
Carbure de baryum	580 environ.

Ces carbones n'ont pas la texture cristalline, leur température de combustion est nettement inférieure à celle des carbones dissous dans les carbures.

L'absence d'un dépôt de carbure sur le tube chaud-froid ne permet pas d'exclure dans le départ du carbone sous l'action de la chaleur le phénomène de volatilisation. L'intervention des gaz du four qu'il nous a été impossible d'éviter, est suffisante pour entraîner la décomposition du carbure volatilisé. Il est, au contraire, très vraisemblable d'admettre que la dissociation du carbure se produit à une température très voisine de l'ébullition.

CONCLUSIONS

Il résulte donc de nos recherches :

1° Que, contrairement à l'opinion de nombreux chimistes, et confirmant ainsi les expériences de H. Moissan, nous n'avons pas pu obtenir sans l'emploi du four électrique la réduction de la chaux par le carbone. Nous avons pu, au contraire, à une température voisine de 1775° obtenir la réduction de la strontiane et de la baryte par le carbone. Nous avons caractérisé les carbures obtenus au moyen de leur décomposition par l'eau avec dégagement d'acétylène.

2° Nous avons montré, en rapprochant un grand nombre d'analyses industrielles, d'analyses faites au laboratoire, que le carbone est une impureté constante du carbure de calcium; la variation de la quantité de carbone existant dans ce corps, n'avait pas encore été l'objet d'une étude méthodique.

Nous avons déterminé la solubilité du carbone dans les carbures alcalino-terreux; cette étude nous a permis de constater que la quantité de carbone qui se trouve à l'état libre dans les carbures est fonction de la tempéra-

ture. D'une façon régulière, elle ne dépasse pas 6 à 7 % et aucun des trois carbures ne semble être un solvant plus spécialement approprié.

Nous avons examiné, en particulier, les propriétés des graphites provenant de la solubilité du carbone dans les carbures fondus; leurs propriétés se modifient avec les conditions des expériences au cours desquelles nous les avons obtenus; leur stabilité croît avec la température à laquelle ils ont été soumis; tous sont transformés en acides graphitiques par le mélange de Brodie.

3° La solubilité du carbone étant limitée dans les carbures alcalino-terreux par la résistance de ces carbures à l'action de la chaleur, nous avons poursuivi la recherche des conditions de stabilité de ces corps. A des températures peu différentes ces trois carbures commencent à se décomposer.

Cette dissociation, accompagnée vraisemblablement d'un phénomène simultané d'ébullition, augmente d'autant plus rapidement que la température est plus élevée; nous la constatons au moyen du tube chaud-froid par le dépôt de charbon et d'oxyde pulvérulents.

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION.	1
-----------------------	---

PREMIÈRE PARTIE

Température de formation des carbures alcalino-terreux.

Chaux.	3
Strontiane	11
Baryte	13

DEUXIÈME PARTIE

Sur quelques analyses de carbure de calcium.	15
--	----

TROISIÈME PARTIE

Solubilité du carbone dans les carbures alcalino-terreux.

CHAPITRE I. — Carbure de calcium.	21
— II. — Carbure de strontium.	30
— III. — Carbure de baryum.	34
— IV. — Propriétés des graphites dissous dans les carbures alcalino-terreux.	37

QUATRIÈME PARTIE

Étude de la dissociation des carbures alcalino-terreux. . . 41

CONCLUSIONS 45

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Calorimétrie des carbures alcalino-terreux : Chaleur spécifique et chaleur de formation.

Vu et approuvé :

PARIS, LE 25 MAI 1907.

Le Doyen : PAUL APPELL.

Vu et permis d'imprimer :

PARIS, LE 25 MAI 1907.

Le vice-recteur de l'Académie de Paris,

L. LIARD.

